生物絮凝剂及其复配工艺对超高浓度沼液处理的研究

王建波¹, 申瑞延², 田美春³, 王媛媛², 王海⁴, 艾平², 万小春^{4*}

(1. 湖北水利水电职业技术学院, 湖北 武汉 430070; 2. 华中农业大学工学院, 湖北 武汉 430070; 3. 宜昌市枝江市农业技术推广中心, 湖北 宜昌 443200; 4. 农业农村部农业生态与资源保护总站, 北京 100125)

摘要: 干发酵工艺是畜禽养殖场的主流工艺。然而, 畜禽粪污经厌氧发酵产生的超高浓度的沼液具有有机物、悬浮固体和氮磷含量高的问题, 难以处理。絮凝是沼液处理工艺中的常用技术, 但是很多絮凝剂会导致二次污染, 环境友好性较差。试验拟探究聚合氯化铝(PAC)、生物絮凝剂的单独使用以及 PAC、氧化钙(CaO)与生物絮凝剂的复配对超高浓度鸡粪沼液的处理效果, 进行参数优化, 并探讨生物絮凝剂对化学絮凝剂的替代性。试验结果表明, 当使用 $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 生物絮凝剂搭配 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PAC 使用时, 沼液的综合絮凝效果最佳, COD、TS、TP、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率分别为 55.70%、50.75%、47.35%、28.26%, 表现出对超高浓度沼液的良好处理能力。生物絮凝剂的添加可以大幅降低 PAC 的使用量, 而且表现出更高的 COD 去除率, 对总磷的去除也比较明显, 从处理效果来看生物絮凝剂在一定程度上具备替代 PAC 的潜力。生物絮凝剂与 CaO 的复配效果不如 PAC, 但是其絮体无二次污染, 可以作为有机肥的制备原料。

关键词: 生物絮凝剂; 聚合氯化铝; 复配; 沼液

中图分类号: S216.4; X513 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1166(2023)05-0055-07

DOI: 10.20022/j.cnki.1000-1166.2023050055

Study on the Treatment of Ultra-high Concentration Biogas Slurry by Biological Flocculant and Its Compound Process / WANG Jianbo¹, SHEN Ruiyan², TIAN Chunmei³, WANG Yuanyuan², WANG Hai⁴, AI Ping², WANG Xiaochun^{4*} / (1. Hubei Water Conservancy and Hydropower Vocational and Technical College, Wunhan 430070, China; 2. College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wunhan 430070, China; 3. Zhi-jiang Agro-Tech Extension and Service Center, Yichang 443200, China; 4. Rural Energy and Environment Agency, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China)

Abstract: Dry fermentation process is the mainstream process in livestock and poultry farms. However, livestock and poultry manure after anaerobic fermentation, will produce ultra-high concentration of biogas slurry. This part of the biogas slurry has a high content of organic matter, suspended solid and nitrogen and phosphorus, which is difficult to deal with. Flocculation is a common technology in biogas slurry treatment process, but many flocculants will lead to secondary pollution and poor environmental friendliness. The purpose of this experiment is to explore the treatment effect of polyaluminum chloride (PAC), biological flocculant and the combination of PAC, calcium oxide (CaO) and biological flocculant on ultra-high concentration chicken manure biogas liquid, optimize the parameters, and explore the substitution of biological flocculant to chemical flocculant. The experimental results show that when $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ bioflocculant is used with $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ PAC, the comprehensive flocculation effect of biogas slurry is the best, and the removal rates of COD, TS, TP and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ are 55.70%, 50.75%, 47.35% and 28.26% respectively, showing good treatment ability for ultra-high concentration biogas slurry. The addition of biological flocculant can greatly reduce the use of PAC, and show a higher removal rate of COD, and the removal of total phosphorus is also more obvious. from the treatment effect, biological flocculant has the potential to replace PAC to some extent. The compound effect of bioflocculant and CaO is not as good as that of PAC, but its flocs have no secondary pollution and can be used as raw materials for the preparation of organic fertilizer.

Key words: biological flocculant; polyaluminum chloride; compound; biogas slurry

收稿日期: 2022-10-17 修回日期: 2022-11-29

项目来源: 湖北省自然科学基金(ZRMS202200060)

作者简介: 王建波(1978-),男,汉族,山东威海人,讲师,研究方向为农业工程, E-mail: 407501617@qq.com

通信作者: 万小春, E-mail: xchunwan1123@126.com

近年来,随着畜禽养殖行业的发展,畜禽粪便厌氧发酵后的沼液体量大,沼液中含有的大量有机物和部分微量元素经过处理后可以作为有机肥使用,但如果不加处理直接作用于土壤或排入水体中,则会严重污染水体环境,破坏生态环境^[1]。一般沼液的 COD 浓度约 1000~4000 mg·L⁻¹, NH₄⁺-N 浓度约 200~1500 mg·L⁻¹, 总磷浓度约 30~200 mg·L⁻¹。但在干式发酵工程中,产生的沼液 COD 浓度远远超出一般沼液,可以达到 20000~30000 mg·L⁻¹, 氮磷浓度也较高,是处理的一大难题。

絮凝工艺即通过添加一定量的絮凝剂,使水中胶体颗粒失去稳定状态,在吸附、架桥、粘结等作用下^[3],在液体中聚集成较大的絮凝体,再通过自然沉降或气浮等方式去除絮凝体,达到净化水质的目的,可以有效去除胶体和悬浮颗粒物质,降低色度。该工艺具有运行稳定、处理周期短、成本低等优点,在水处理领域有着广泛的应用^[2]。

目前有多种絮凝剂被用于沼液处理,主要包括无机絮凝剂、有机絮凝剂、生物絮凝剂等几类,其中聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁、聚丙烯酰胺(PAM)等处理效果较好。PAC 和 PAM 都属于无机高分子絮凝剂,该类絮凝剂所带电荷较高,在水中能够通过电中和及静电吸附大量的胶体颗粒,被吸附的胶体又进一步通过沾附、架桥和交联作用慢慢凝聚沉降分离,因此在絮凝工艺中被广泛使用。任秋航^[5]等以 PAC、聚合硫酸铁为絮凝剂,PAM 为助凝剂处理养牛废水,COD 去除率达到 90% 以上。杜金^[6]等研究发现 PAM 是种能够提高絮凝效果和水质助凝剂。另外,马放^[13]等人的研究表明水中的金属离子能降低胶粒表面电荷,促进絮凝分子与胶粒以离子键结合。而且溶液中 Ca²⁺ 能压缩双电子层来降低 zeta 电位使胶体脱稳沉淀,所以 CaO 也常用于絮凝工艺中。涂特^[4]等向猪粪、牛粪发酵沼液中添加由 CaO 和 PAC 组成的混合絮凝剂,结果表明沼液浊度、COD 和 TP 的去除率可分别达到 75.2%, 71.2% 和 92.3%。但是,目前的研究表明 PAM 等人工合成有机絮凝剂的单体往往是“三致”物质且具有不可生物降解性,残留物不易被生物降解;铝系絮凝剂产生的絮凝物和使用过程中会有铝离子残留易对环境造成二次污染。养殖场粪污絮凝处理所得到的絮体常被用来制备成有机肥,但国家对有机肥的要求越来越高。2021 年新发布的有机肥料国标(NY/525—2021)明确规定:用沼液沼渣等猪场粪

污制作的有机肥必须提供成品全项检测报告,包括产品对土壤、作物、生物、微生物、地下水、地表水等农业生态环境影响的安全性影响评价资料,原料无害化处理、生产工艺措施及认证等佐证材料。这意味着铝系絮凝剂要尽量少用,甚至禁用。

生物絮凝剂是从自然界的微生物或微生物代谢物中分离提纯的一种具有絮凝活性的物质,主要成分为多糖和蛋白质。生物絮凝剂可在自然界中降解,处理过程中安全无二次污染,不会对生态环境产生不利的影响,因此微生物絮凝剂越来越引起重视,但利用生物絮凝剂处理沼液的研究较少。石春芳^[8]等研究发现生物絮凝剂对沼液有较好的絮凝效果,在最优条件下,沼液经生物絮凝剂预处理后总氮、悬浮物明显去除,色度明显降低。

本文以超高浓度沼液为处理对象,通过比较生物絮凝剂、PAC,以及 CaO 和 PAC 与生物絮凝剂复配时的处理效果,探讨生物絮凝剂在处理高浓度沼液中的可行性,期望能减少化学絮凝剂的使用量,改善絮凝剂对环境造成的二次污染的问题。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本试验沼液来自湖北荆门农谷地奥生物科技有限公司的特大型生物天然气工厂收集,该工厂使用鸡粪作为原料,在中温(37℃)条件下进行干式发酵,水力停留时间(HRT)约为 28 d。发酵后所得沼液颜色呈黑色。表 1 为鸡粪沼液特性。

本实验试剂采用的是汉元生物科技公司的汉元复生剂生物絮凝剂,它是以多糖类高分子以及动植物蛋白为原料,在生物工程提取的蛋白酶的催化下,经过酶催化聚合反应、分级提纯,最终形成的有机高分子聚合物。其他试剂均为分析纯。

表 1 鸡粪沼液特性

参数	数值
pH 值	8.41 ± 0.02
TS/%	3.33 ± 0.08
VS/%	1.86 ± 0.03
浊度/ JTU	3475 ± 22.7
COD/(mg·L ⁻¹)	30185 ± 217.1
总氮/(mg·L ⁻¹)	7418 ± 400
氨氮/(mg·L ⁻¹)	7068 ± 164
总磷/(mg·L ⁻¹)	792 ± 14.1

1.2 试验方法

结合刘良^[21]等、涂特^[4]等的研究和前期絮凝预实验的实验效果,将该实验分为4组,第1组和第2组试验分别以生物絮凝剂、PAC为絮凝剂,第3组和第四组分别将PAC、CaO与生物絮凝剂复配,研究其对沼液的强化处理效果。试验絮凝剂种类及添加量如表2所示,每组试验设置3个平行试验。

表2 不同絮凝剂种类及添加量相关参数

序号	絮凝剂	添加量/(g·L ⁻¹)
1	生物絮凝剂	0.1
2	生物絮凝剂	0.2
3	生物絮凝剂	0.3
4	生物絮凝剂	0.4
5	生物絮凝剂	0.5
6	PAC	1.0
7	PAC	3.0
8	PAC	5.0
9	生物絮凝剂 + PAC	0.3 + 1
10	生物絮凝剂 + PAC	0.3 + 3
11	生物絮凝剂 + PAC	0.3 + 5
12	生物絮凝剂 + CaO	0.2 + 5
13	生物絮凝剂 + CaO	0.3 + 5
14	生物絮凝剂 + CaO	0.4 + 5

1.3 试验条件及测量指标

在25℃条件下,量取200 mL沼液,将沼液在离心机中以4000 r·min⁻¹的转速离心10 min,取上清液。将絮凝剂加入沼液后,在400 r·min⁻¹的条件下搅拌5 min,而后静置30 min,最终取上清液样测定化学需氧量(COD)、氨氮(NH₄⁺-N)、总氮(TN)、总磷(TP)、固体物(TS)浓度。

2 结果与分析

由图1可知,试验表明,单独使用生物絮凝剂时,随着絮凝剂用量的提高,COD去除率出现先升高后降低的趋势。当生物絮凝剂用量为0.3 g·L⁻¹时,COD浓度降至16620.9 mg·L⁻¹,比用量0.1 g·L⁻¹和0.5 g·L⁻¹时分别降低了24.54%、5.91%,这说明生物絮凝剂的用量并非越高越好。陈宗洪^[9]等研究认为过多或过少的投加量,絮凝效果都会下降,最佳的投加量应为固体颗粒表面吸附大分子化合物达到饱和时吸附量的一半。同样的现象出现在单独使用PAC时,当PAC添加量为3 g·L⁻¹时COD浓度降至17731.1 mg·L⁻¹,去除率为40.93%,远高于用量为1 g·L⁻¹和5 g·L⁻¹的情况。

图1 生物絮凝剂单独与复合使用对COD的去除效果

在生物絮凝剂和PAC单独使用的基础上,本试验将生物絮凝剂分别与PAC和CaO复配,开展了复配研究。结果表明,两种复配絮凝剂对COD的去除性能都有所提升。在生物絮凝剂用量为0.3 g·L⁻¹、PAC用量为1 g·L⁻¹复配时的絮凝效果最好,COD

浓度降到13303.2 mg·L⁻¹,去除率为55.70%,比单独使用0.3 g·L⁻¹生物絮凝剂及单独使用1 g·L⁻¹ PAC的COD去除率分别提高了11.04%、14.74%。由实验结果可以发现,在生物絮凝剂用量一定的情况下,PAC浓度的增加反而导致了COD去除率的下

降。这是由于一定浓度的金属离子可以加强生物絮凝剂分子与悬浮颗粒以离子键结合而促进絮凝,对提高生物絮凝剂的絮凝活性有重要意义^[12]。即使在不含有金属离子的生物絮凝剂中,添加一些金属离子也能提高其絮凝活性。但金属浓度不宜太高,否则由于大量离子占据了絮凝剂分子的活性位置,并把絮凝剂分子与悬浮颗粒隔开而抑制絮凝^[10]。

当生物絮凝剂与 CaO 复配,两者用量分别为 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD 去除效果最好,其浓度降到 $14648.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率为 51.23%。这是由于 Ca^{2+} 通过电中荷的作用,中和在生物絮凝剂内部架桥带负电荷的功能基团,使负电荷的悬浮液脱稳,促进絮凝^[13]。但该去除率与生物絮凝剂使用量为 $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 COD 去除率 50.54% 差别不大,考虑到絮凝成本,实际工程中可以选择 $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

生物絮凝剂与 PAC 或 CaO 复配,比使用单一絮凝剂处理的效果好,意味着 PAC 和 CaO 都对生物絮凝剂的絮凝起到了一定的促进作用。PAC 和 CaO 与生物絮凝剂的复配对于提高絮凝效率、降低生物絮凝剂成本、减少传统絮凝剂二次污染都有很好的效果。由于铝系絮凝剂产生的絮凝物在使用过程中会残留铝,残留铝对家畜和人会产生“三致”、对环境造成二次污染,因此目前铝系絮凝剂虽然效果比较好,但应用前景却不被看好。虽然有研究表明当 PAC 与生物絮凝剂复配进行絮凝处理后,水体中残留铝的浓度明显降低,但是絮体中的铝含量仍然较高^[14]。本试验结果表明 CaO 与生物絮凝剂复配的效果稍差,但如果絮凝后的絮体后期作为有机肥制备的原料时,考虑到铝系絮凝剂有可能导致二次污染,建议选择 CaO 复配。

图2 生物絮凝剂单独与复合使用对 TS 的去除效果

如图2所示,在生物絮凝剂添加量为 $0.1 \sim 0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,沼液 TS 含量随投放浓度增加呈先下降后上升趋势,并在添加量为 $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,含量低点,沼液 TS 含量降至 1.85%,去除率为 44.44%。PAC 在添加量为 $3.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,沼液 TS 含量降至 1.91%,去除率为 42.64%。该结论与 COD 去除效果一致,这是因为絮凝剂投加量过少时,形成的絮凝体粒径过小,无法通过克服浮力作用而发生沉降,絮凝剂对胶体颗粒的网捕卷扫作用和吸附架桥作用无法充分发挥,对污染物去除率低。当絮凝效果达到一定峰值后,继续投加絮凝剂,则会使形成的絮体重新变成稳定的胶体,导致去除效果下降^[15]。

PAC 和 CaO 的添加都提升了生物絮凝剂的絮凝效果,但较于 CaO 混凝,PAC 絮凝对沼液 TS 的去除效果更好,不同 PAC 添加浓度间的去除效果差异不大,三者均超过了 50%。PAC 混凝效果最好的一组为 $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 生物絮凝剂 + $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ PAC,沼液 TS 含量降至 1.59%,去除率为 52.25%,而单独投加 $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 生物絮凝剂时 TS 去除率为 44.40%,也即 PAC 的添加使 TS 去除率提高了 7.85%。CaO 混凝对 TS 去除的提升幅度不大,效果较优的一组为 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ CaO + $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 生物絮凝剂,去除率为 48.70%,比单独 $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 生物絮凝 44.40% 的去除率仅提高了 4.30%。

图3 生物絮凝剂单独与复合使用对总氮去除效果

如图3所示,生物絮凝剂对沼液总氮的去除效果较差,总氮去除效果与絮凝剂使用量无明显关系,不同用量时的去除率均在10%之内,生物絮凝剂投加浓度 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 去除率最高,但也仅为8.48%。与之相比,PAC对沼液总氮的去除效果要略优于生物絮凝剂,在添加浓度为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,去除效果最好,沼液总氮从 $7321.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降到了 $6281.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,但去除率也仅为14.21%。分析其原因,可能是由于絮凝工艺是通过电荷中和、吸附架桥、网捕卷扫等作用促进胶体物质絮凝沉淀,但沼液中的氨氮离子带正电荷,PAC和生物絮凝剂在沼液中的水解产物也带正电荷,导致氨氮等胶粒表面电荷无法中和,吸附效果差;而且胶粒间的静电斥力一直存在,使得胶粒处于一种稳态,无法聚集,沉降效果不明显。Fuy^[24]等的研究也表明絮凝工艺对氨氮去除效果较差。

PAC与生物絮凝剂复配后,总氮的去除效果有所改善。当PAC添加量为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、生物絮凝剂添加量为 $0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时效果最好,沼液总氮降到 $5547.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,总氮去除率为24.20%,高于单独使用 $0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 生物絮凝剂去除率6.31%。

CaO与生物絮凝剂复配后,总氮的去除率也有所提高,效果最好的一组为 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{CaO}+0.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 生物絮凝剂,沼液总氮降到 $5547.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率为18.78%。与单独使用 $0.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 生物絮凝剂的去除率7.67%相比,增加了11.11%。由于总氮中氨氮含量占比超过95%,总氮变化规律基本可反应

出氨氮变化规律,本文不再对絮凝工艺中氨氮进行分析。

如图4所示,当生物絮凝剂添加量从 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,TP浓度由 $819\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $550\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,去除率为30%~40%。可以看出絮凝剂用量的变化对TP去除率无明显影响。当PAC用量为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,TP浓度降至 $496.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率仅为39.46%。但当用量提高至 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,TP去除效果大大增强,去除率升至60%以上。主要原因是带有与磷酸根电性相反电荷的 Al^{3+} 吸附在磷酸根表面,造成其表面电荷减少,从而通过吸附电中和作用和压缩双电层作用使磷酸根脱稳,导致粒子间相互凝聚沉淀^[23]。

与PAC单独絮凝相比,只有 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{PAC}+0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 生物絮凝剂的去除率比单独使用 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{PAC}$ 时提高了7.94%。 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{PAC}+0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 生物絮凝剂、 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{PAC}+0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 生物絮凝剂与单独使用 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{PAC}$ 、 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{PAC}$ 对TP去除率反而有一定程度的下降,这说明在低浓度PAC($1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)条件下,加入生物絮凝剂投入会使得絮凝效果提高。原因可能是PAC作为阳离子型絮凝剂,在沼液除磷中利用其电性中和作用对沼液中的总磷进行去除。生物絮凝剂的加入进一步增加了PAC体系中阳离子的浓度,从而增强了絮凝体系中絮凝剂的电性中和能力,提高了总磷的去除率^[16]。但是第2组试验与第3组试验表明,当PAC浓度较高时($3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),生物絮凝剂的添加并不能提高PAC的去除

图4 絮凝剂单独使用与复合使用对总磷去除效果

效果,去除率在较高浓度时还有降低的现象,去除率分别降低了12.36%,6.79%。金力航^[17]等人的研究也表明絮凝剂在废水除磷中并没有达到理想的效果,与传统絮凝剂复合投加后的除磷效果相比较单独投加传统絮凝剂而言变化不大,甚至会出现总磷去除率下降的结果。

由CaO与生物絮凝剂的复配试验可以看到,随着生物絮凝剂用量从0.2 g·L⁻¹增至0.4 g·L⁻¹,两者复配可以使TP去除率由34.40%提高至42.90%,但当生物絮凝剂用量大于0.3 g·L⁻¹时,复配的提升效果不再有显著变化。与CaO复配可以提高生物絮凝剂对TP的去除效果,0.3 g·L⁻¹生物絮凝剂单独使用与0.3 g·L⁻¹生物絮凝剂+5 g·L⁻¹CaO的试验组,后者的TP去除率提高了4.63%。5 g·L⁻¹PAC+0.3 g·L⁻¹生物絮凝剂与5 g·L⁻¹CaO+0.3 g·L⁻¹生物絮凝剂相比,前者的去除率比后者高12%。王龙辉^[18]等的研究表明铝的聚合物具有较高的正电荷和比表面积,使其对沼液中的磷具有强大的吸附和卷扫作用,使磷酸根更易脱稳而发生凝聚沉淀。所以,PAC的沼液脱磷效果要优于CaO。

对比分析PAC+生物絮凝剂复配、CaO+生物絮凝剂复配,试验表明PAC能在更小的添加浓度下获得比CaO更优的TP去除效果,对COD、TN、TS的去除也有一定的优势。原因在于PAC溶于沼液中会产生Al³⁺,Al³⁺与沼液中带负电的胶体产生静电中和作用,从而形成高分子聚合物,同时高分子聚合物借助静电引力、氢键力和范德华力等力的作用吸

附多个胶体颗粒而在颗粒间产生架桥作用^[19-20]。CaO溶于沼液中产生Ca²⁺,Ca²⁺压缩双电子层来降低Zeta电位而使胶体脱稳^[21]。但是静电中和产生的作用力明显强于压缩双电子层^[22]。因此,PAC与生物絮凝剂复配比CaO与生物絮凝剂复配对沼液中悬浮物或沼液中部分有机物具有更好的去除效果。

3 结论

从本试验中看出生物絮凝剂和PAC对超高浓度的沼液处理都有一定的处理效果。单一絮凝剂对超高浓度沼液处理的试验表明不同种类的絮凝剂对不同种类物质去除各有优势,生物絮凝剂在COD去除方面更具有优势,PAC在总磷的去除方面效果更好。在PAC、CaO与生物絮凝剂复配使用中,从COD去除的角度来看,CaO可以起到代替PAC的作用。但综合各个指标的处理效果,1 g·L⁻¹PAC+0.3 g·L⁻¹生物絮凝剂对超高浓度沼液的处理效果较好,同时发现复配可以大幅降低PAC用量,这可以为实际生产中PAC的使用及替代提供指导。CaO混凝对沼液污染物的去除效果虽然不如使用PAC絮凝,但相较于生物絮凝剂单独絮凝,有一定的提升效果;而且CaO+生物絮凝剂使用后产生的絮凝体中含有氮、磷、有机质等营养成分,对环境、植物生长没有毒性,可以用于堆肥以及土壤改良剂,是一种更为环境友好的资源。

参考文献:

[1] 闫园园,李子富,程世昆,等. 养殖场厌氧发酵沼液处

- 理研究进展[J]. 中国沼气,2013,31(05):48-52.
- [2] WANG J P, CHEN Y Z, GE X W, et al. Optimization of coagulation-flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical Engineering Aspects*, 2007, 302(1-3):204-210.
- [3] FARD M B, HAMIDI D, YETILMEZSOY K, et al. Utilization of Alyssum mucilage as a natural coagulant in oily-saline wastewater treatment [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020:101763.
- [4] 涂特,冉毅,贺清尧,等. CaO/PAC 混合絮凝剂的沼液净化性能[J]. *化工进展*, 2018, 37(06):2392-2398.
- [5] 任秋慧,邹广彬,史吉平,等. 高浓度养牛废水化学絮凝预处理技术[J]. *江苏农业科学*, 2019, 47(17):309-312+346.
- [6] 杜金. 混凝法预处理大中型猪场废水厌氧发酵液的研究[D]. 武汉:华中农业大学,2006.
- [7] 范小芳,康鹏洲,王晓辉,等. 沼液资源化利用混凝-絮凝处理技术研究进展[J]. *中国沼气*, 2021, 39(06):46-54.
- [8] 石春芳,冷小云,杜志强,等. 利用生物絮凝剂处理沼液的研究[J]. *黑龙江畜牧兽医*, 2015(18):74-76.
- [9] 陈宗洪. 胶体化学[M]. 北京:高等教育出版社,1984.
- [10] 程金平,张兰英,张玉玲. 微生物絮凝剂的絮凝性能研究[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2002(04):413-416.
- [11] 毛艳丽,张延风,罗世田,等. 水处理用絮凝剂絮凝机理及研究进展[J]. *华中科技大学学报(城市科学版)*, 2008(02):78-82.
- [12] 黎瑞华. 菌 N III₂ 利用淀粉废水产生絮凝剂的研究[J]. *应用化工*, 2009, 38(10):1492-1495.
- [13] 马放. 生物复合絮凝剂的开发与应用[M]. 北京:科学出版社,2017.
- [14] 黄兢. 微生物絮凝剂 MBFGA1 与聚合氯化铝复配技术研究[D]. 长沙:湖南大学,2009.
- [15] ZHANG Z Q, LIN B, XIA S Q, et al. Production and application of a novel bioflocculant by multiple-microorganism consortia using brewery wastewater as carbon source[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(6):667-673.
- [16] 程丽君,任博平,王国荣,等. 壳聚糖絮凝处理蒲地蓝三味水提液效果及机理[J]. *天津科技大学学报*, 2016, 31(01):46-50.
- [17] 金力航. 壳聚糖与其它絮凝剂复合除磷的研究[D]. 合肥:合肥学院,2020.
- [18] 王龙辉,陈杨武,杜世章,等. 无机混凝剂影响因素及其混凝效果对比研究[J]. *工业用水与废水*, 2016, 47(05):47-53+60.
- [19] 黄新丽. 复合混凝剂 PAC-PDMDAAC 的混凝效果及机理研究[D]. 重庆:重庆大学,2012.
- [20] BARBOSA R, LAPA N, LOPES H, et al. Removal of phosphorus from wastewaters by biomass ashes[J]. *Water Science and Technology*, 2013, 68(9):2019-2027.
- [21] 刘良. 厌氧消化液氨氮吹脱和钙剂絮凝工艺研究[D]. 北京:中国农业大学,2015.
- [22] TANG H X, STURMM W. The coagulation behaviors of Fe(III) polymeric specie [J]. *Water Research*, 1987, 21(1):115-121.
- [23] 胡孜敏. 混凝理论与应用[M]. 北京:科学出版社,2007.
- [24] FUY, ZHANG J C, WANG Y Z, et al. Resource preparation of poly-Al-Zn-Fe (PAZF) coagulant from galvanized aluminum slag: characteristics, simultaneous removal efficiency and mechanism of nitrogen and organic matters [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 203:301-308.